

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Katsuhiko SHINYAMA et al.

Serial No.: Not yet assigned

Art Unit: Not yet assigned

Filed: February 12, 2004

Examiner: Not yet assigned

For: ALKALINE STORAGE BATTERY

Customer No.: 20374

**CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

February 12, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

**Japanese Patent Application No. 2003-034578, filed February 13, 2003.**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik  
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-044  
The Farragut Building  
Suite 710  
900 17th Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 887-9023  
Fax: (202) 887-9093  
KTK/jbf

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 1 3 日  
Date of Application:

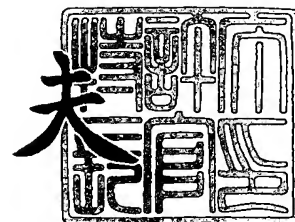
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 3 4 5 7 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 3 4 5 7 8 ]

出      願                      人                      三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 9 7 5 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020076

【提出日】 平成15年 2月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 新山 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 熊谷 潔

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 田中 忠佳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 曲 佳文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 中村 宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 能間 俊之

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001889  
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社  
【代表者】 桑野 幸徳

## 【代理人】

【識別番号】 100087572  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 松川 克明

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9401514

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、マンガンを含む水素吸蔵合金を活性物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、このアルカリ蓄電池内にマンガンと錯体を形成する窒素を含まない錯化剤が添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載したアルカリ蓄電池において、上記の錯化剤がアルカリ電解液に添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載したアルカリ蓄電池において、上記の錯化剤が乳酸ナトリウムであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極と、水素吸蔵合金を活性物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池に係り、特に、負極における水素吸蔵合金がマンガンを含む場合において、充放電により水素吸蔵合金から溶出したマンガンがセパレータに析出して、自己放電するのを抑制するようにした点に特徴を有するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、携帯用機器や電気自動車等においてアルカリ蓄電池が利用されており、このようなアルカリ蓄電池としては、ニッケル-カドミウム蓄電池に比べ、高容量であり、環境安全性にも優れている点から、負極に水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池が広く利用されるようになった。

【0 0 0 3】

ここで、このようなアルカリ蓄電池において、充放電を繰り返すと、上記の負極に用いた水素吸蔵合金中における一部の金属がアルカリ電解液中に金属イオンとなって溶出し、この金属イオンがセパレータに析出して自己放電が生じ、保存

特性が悪くなる等の問題があった。

【0004】

このため、近年においては、遷移金属と錯体を形成するエチレンジアミン誘導体等の錯化剤を水素吸蔵合金電極やアルカリ電解液に添加させるようにしたものが提案されている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照。）。

【0005】

しかし、負極にマンガンを含む水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池の場合、上記のようなエチレンジアミン誘導体等の錯化剤を水素吸蔵合金電極やアルカリ電解液に添加した場合においても、依然として、自己放電が生じて、保存特性が悪くなるという問題があった。

【0006】

【特許文献1】

特開平4-284355号公報

【特許文献2】

特開平7-335245号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極と、水素吸蔵合金を活物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、特に、負極にマンガンを含む水素吸蔵合金を用いた場合において、充放電を繰り返して行った際に、マンガンが溶出してセパレータに析出するのを確実に防止して、自己放電が生じるのを抑制することができ、保存特性等に優れたアルカリ蓄電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この発明におけるアルカリ蓄電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、マンガンを含む水素吸蔵合金を活物質とする負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、このアルカリ蓄電池内に

マンガンと錯体を形成する窒素を含まない錯化剤を添加させるようにしたのである。

#### 【0009】

ここで、この発明におけるアルカリ蓄電池のように、負極にマンガンを含む水素吸蔵合金を用いた場合に、マンガンと錯体を形成する窒素を含まない錯化剤を添加させると、充放電によって水素吸蔵合金中におけるマンガンがイオンとなってアルカリ電解液中に溶出しても、このマンガンイオンが上記の錯化剤と錯体を形成して、マンガンが効率よく捕獲されるようになり、マンガンがセパレータに析出するのが防止されるようになる。また、上記のように窒素を含まない錯化剤を用いると、この錯化剤が分解されて不純物イオンになるのが抑制され、不純物イオンが正極と負極との間を移動するのも抑制される。

#### 【0010】

そして、このようにマンガンがセパレータに析出するのが防止されると共に、不純物イオンが正極と負極との間を移動するのが抑制される結果、アルカリ蓄電池内において自己放電が生じるのが抑制され、アルカリ蓄電池における保存特性等向上されるようになる。

#### 【0011】

ここで、上記の錯化剤を添加させる箇所については、特に限定されないが、水素吸蔵合金からアルカリ電解液中に溶出したマンガン効率よく捕獲できるようにするため、上記の錯化剤をアルカリ電解液中に添加させることが好ましい。

#### 【0012】

また、使用する錯化剤は、上記のようにマンガンと錯体を形成する錯化剤であって窒素を含まないものであれば特に限定されないが、例えば、乳酸ナトリウム、乳酸、チオグリコール酸、イソクエン酸等を用いることができ、特に、乳酸ナトリウムを用いることが好ましい。

#### 【0013】

また、上記のセパレータとしては、耐アルカリ性で親水性を有すると共に、不純物イオンを捕獲できるようなものを用いることが好ましく、セパレータとしてはスルホン化処理されたものを用いることが好ましい。

## 【0014】

## 【実施例】

以下、この発明におけるアルカリ蓄電池のように、負極にマンガンを含む水素吸蔵合金を用いた場合に、マンガンと錯体を形成する窒素を含まない錯化剤を添加させると、アルカリ蓄電池における自己放電が抑制されて、保存特性等が向上されることを、実験に基づいて具体的に説明する。

## 【0015】

## (予備実験)

この予備実験においては、アルカリ蓄電池にMnを含有する水素吸蔵合金を用いた場合、充放電により水素吸蔵合金に含有されるMnがセパレータに析出することを確認する実験を行った。

## 【0016】

ここで、この予備実験においては、水素吸蔵合金として、希土類元素の混合物(LaとCeとPrとNdとが25:50:6:19の重量比)であるミッシュメタル(Mm)とNiとCoとAlとMnとからなる $MmNi_{3.2}Co_{1.0}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ の組成になった平均粒径が約 $50\mu m$ の水素吸蔵合金粒子を用いた。そして、この水素吸蔵合金粒子100重量部に対して、結着剤のポリエチレンオキシドを1.0重量部の割合で加えると共にこれに少量の水を加え、これらを均一に混合させてペーストを調製し、このペーストをニッケルめっきを施したパンチングメタルからなる集電体の両面に均一に塗布し、これを乾燥し、圧延させた後、所定の大きさに切断して水素吸蔵合金板を作製した。

## 【0017】

また、正極としては、硝酸コバルトと硝酸亜鉛とを加えた硝酸ニッケル水溶液を、多孔性のニッケル焼結基板に化学含浸法により含浸させて、コバルトと亜鉛とを含む水酸化ニッケルを上記のニッケル焼結基板に充填させた後、所定の大きさに切断して作製した焼結式ニッケル極を用いるようにした。

## 【0018】

また、負極としては、多孔性のニッケル焼結基板に水酸化カドミウムを充填させた後、所定の大きさに切断して作製した焼結式カドミウム極を用いるようにし



た。

#### 【0019】

また、セパレータとしては、ポリプロピレンとポリエチレンとからなる不織布に対してスルホン処理したものを用いるようにした。

#### 【0020】

そして、試験用電池Aにおいては、図1に示すように、上記の焼結式ニッケル極からなる正極1の両側に、上記の材料で構成されたセパレータ3aによって覆われた上記の焼結式カドミウム極からなる負極2を設けると共に、この負極2の外側に上記の材料で構成されたセパレータ3bによって覆われた上記の水素吸蔵合金板4を設け、この状態で容器10内に収容させ、この容器10内に30重量%の水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ電解液5を3ml注液し、その後、容器10を封口させて、容量が約100mAhになった試験用電池Aを得た。

#### 【0021】

一方、試験用電池Bにおいては、図2に示すように、負極2の外側にセパレータ3bによって覆われた水素吸蔵合金板4を設けないようにし、それ以外は、上記の試験用電池Aと同様にして、容量が約100mAhになった試験用電池Bを得た。

#### 【0022】

そして、上記の試験用電池A、Bを、25℃の温度条件下においてそれぞれ10mAhで16時間充電させた後、10mAhで1.0Vまで放電させ、これを1サイクルとして、10サイクルの充放電を繰り返し、各試験用電池A、Bを活性化させた。

#### 【0023】

次いで、このように活性化された各試験用電池A、Bを、25℃の温度条件下においてそれぞれ50mAで1.6時間充電させた後、50mAで1.0Vまで放電させて各試験用電池A、Bにおける保存前の放電容量Q1を求めた。その後、各試験用電池A、Bを再度25℃の温度条件下において50mAで1.6時間充電させ、45℃雰囲気中に7日間放置した後、25℃温度条件下において50mAで1.0Vまで放電させて保存後の放電容量Q2を求めた。

## 【0024】

そして、下記の式により各試験用電池 A、B における容量維持率を算出し、その結果を下記の表 1 に示した。

## 【0025】

$$\text{容量維持率 (\%)} = (Q2 / Q1) \times 100$$

## 【0026】

また、上記の各試験用電池 A、B からそれぞれ負極 2 を覆っていたセパレータ 3a を取り出し、蛍光 X 線測定によりそれぞれのセパレータ 3a に含まれる Mn 量 (cps /  $\mu A$ ) を測定し、その結果を下記の表 1 に示した。

## 【0027】

【表 1】

試験用電池	水素吸蔵合金極の有無	容量維持率 (%)	Mn 量 (cps / $\mu A$ )
A	有	20	1.3
B	無	80	0

## 【0028】

この結果から明らかなように、水素吸蔵合金板 4 を設けた試験用電池 A においては、水素吸蔵合金板 4 に含まれる Mn が溶出して上記のセパレータ 3a に析出しており、容量維持率が大きく低下していた。これはセパレータ 3a に析出した Mn によって自己放電が生じたためであると考えられる。

## 【0029】

(実施例 1)

実施例 1 においては、上記の図 1 に示した試験用電池 A において、上記の 30 重量%の水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ電解液 3ml に対して、錯化剤として乳酸ナトリウムを 0.1g 添加し、それ以外は、上記の試験用電池 A の場合と同様にして、実施例 1 の試験用電池を作製した。

**【 0 0 3 0 】**

(比較例 1)

比較例 1 においては、上記の図 1 に示した試験用電池 A において、上記の 3 0 重量 % の水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ電解液 3 m l に対して、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A) を 0 . 1 g 添加し、それ以外は、上記の試験用電池 A の場合と同様にして、比較例 1 の試験用電池を作製した。

**【 0 0 3 1 】**

(比較例 2)

比較例 2 においては、上記のアルカリ電解液に錯化剤を加えず、上記の試験用電池 A の場合と全く同様にして、比較例 2 の試験用電池を作製した。

**【 0 0 3 2 】**

そして、上記の実施例 1 及び比較例 1 , 2 の各試験用電池を、上記の試験用電池 A の場合と同様にして活性化させた。

**【 0 0 3 3 】**

次に、このように活性化された実施例 1 及び比較例 1 , 2 の各試験用電池を、それぞれ 2 5 ℃ の温度条件下において 5 0 m A で 1 . 6 時間充電させた後、 4 5 ℃ 雰囲気中において 4 日間放置し、 4 日後における各試験用電池の電池電圧を測定し、その結果を下記の表 2 に示した。

**【 0 0 3 4 】**

また、上記の実施例 1 及び比較例 1 , 2 の各試験用電池からそれぞれ負極 2 を覆っていたセパレータ 3 a を取り出し、蛍光 X 線測定によりそれぞれのセパレータ 3 a に含まれる M n 量 ( c p s /  $\mu$  A ) を測定し、その結果を下記の表 2 に示した。

**【 0 0 3 5 】**

【表 2】

試験用電池	添加剤の種類	電池電圧 (V)	Mn量 (cps/ $\mu$ A)
実施例 1	乳酸ナトリウム	1. 242	0
比較例 1	EDTA	1. 035	0. 77
比較例 2	—	1. 228	0. 80

## 【0036】

この結果から明らかなように、アルカリ電解液に乳酸ナトリウムを添加させた実施例 1 の試験用電池においては、アルカリ電解液にエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を添加させた比較例 1 の試験用電池やアルカリ電解液に何も添加させなかった比較例 2 の試験用電池に比べて、セパレータ 3 a に Mn が殆ど析出されなくなっており、これによって自己放電が抑制され、放置後における電池電圧が、比較例 1, 2 の試験用電池に比べて高くなっていた。

## 【0037】

なお、アルカリ電解液にエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を添加させた比較例 1 の試験用電池においては、アルカリ電解液中に溶出された Mn が捕獲されず、アルカリ電解液に何も添加させなかった比較例 2 の試験用電池と同程度の Mn がセパレータ 3 a に析出されており、また放置後における電池電圧は比較例 2 の試験用電池よりも低くなっていた。これは、アルカリ電解液に添加させたエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) が分解されて不純物イオンとなり、この不純物イオンが上記の正極 1 と負極 2 との間を移動して自己放電が生じたためであると考えられる。

## 【0038】

ここで、上記の実施例 1 の試験用電池は、アルカリ電解液 3 ml に対して錯化剤の乳酸ナトリウムを 0. 1 g 添加させたが、この乳酸ナトリウムの添加量が少なくなると、アルカリ電解液中に溶出した Mn を十分に捕獲することができなく

なって、自己放電を十分に抑制することができなくなる一方、乳酸ナトリウムの添加量が多くなりすぎると、アルカリ電解液の電導度が低下するため、アルカリ電解液に対して乳酸ナトリウムを 10～200 mg/l の範囲で添加させることが好ましい。

#### 【0039】

なお、上記の各実験においては、負極に焼結式カドミウム極を用いた試験用電池において、Mn を含有する水素吸蔵合金板に対するアルカリ電解液への添加物による影響を調べたが、負極に上記の水素吸蔵合金極を用いたアルカリ蓄電池においても、当然同様の結果が得られる。

#### 【0040】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、この発明におけるアルカリ蓄電池においては、負極にマンガンを含む水素吸蔵合金を用いた場合に、マンガンと錯体を形成する窒素を含まない錯化剤を添加させるようにしたため、充放電によって水素吸蔵合金中におけるマンガンがイオンとなってアルカリ電解液中に溶出しても、このマンガンイオンが上記の錯化剤と錯体を形成して、マンガンが効率よく捕獲されるようになり、マンガンがセパレータに析出するのが防止されるようになった。

#### 【0041】

また、上記のように窒素を含まない錯化剤を用いると、この錯化剤が分解されて不純物イオンになるのが抑制され、不純物イオンが正極と負極との間を移動するという事象もなかった。

#### 【0042】

そして、このようにマンガンがセパレータに析出するのが抑制されると共に、この錯化剤が分解されて不純物イオンになり正極と負極との間を移動するのもなくなった結果、このアルカリ蓄電池内において自己放電が生じるのが抑制され、アルカリ蓄電池における保存特性等に著しく向上した。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

試験用電池 A、実施例 1 及び比較例 1, 2 の各試験用電池を示した概略説明図

である。

【図 2】

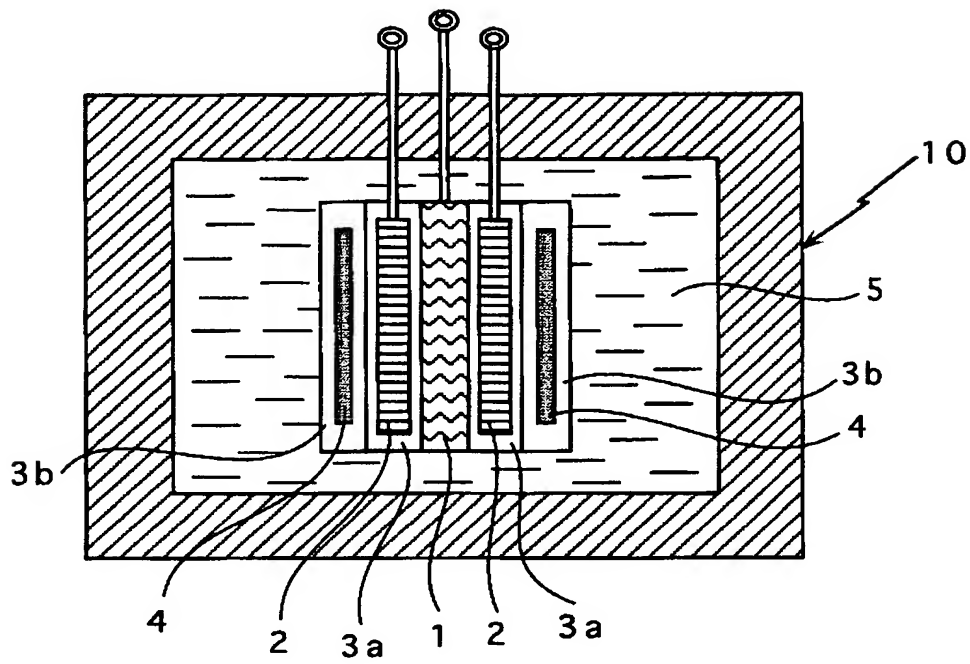
試験用電池 B を示した概略説明図である。

【符号の説明】

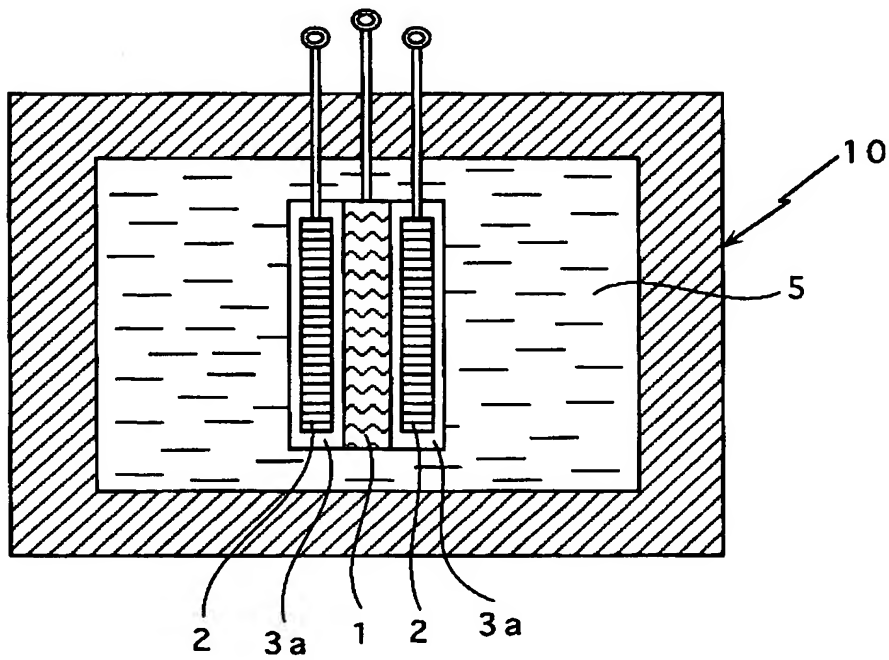
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 水素吸蔵合金板
- 5 アルカリ電解液

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極にマンガンを含む水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池において、充放電を繰り返して行った際に、マンガンが溶出してセパレータに析出するのを抑制すると共に、錯化剤が分解して不純物イオンになるのを防止し、自己放電が抑制されて、保存特性等が向上されるようにする。

【解決手段】 正極 1 と、マンガンを含む水素吸蔵合金を活性物質とする負極 4 と、セパレータ 3 と、アルカリ電解液 5 とを備えたアルカリ蓄電池において、このアルカリ蓄電池内に、マンガンと錯体を形成する窒素を含まない錯化剤を添加させるようにした。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 0 3 4 5 7 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地

氏 名

三洋電機株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社